ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 35 Chemia z. 5 1961

URSZULA SZAŁAJKO

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych

KWASY TŁUSZCZOWE Z CIEKŁYCH ALKANÓW NAFTOWYCH

Streszczenie: Opisano próby utlenienia metodą ciągłą i periodyczną ciekłych alkanów uzyskanych drogą ekstrakcyjnej krystalizacji karbamidem z frakcji naftowych 200 - 240°C i 220 - 270°C. Oznaczono wpływ niektórych parametrów utlenienia na wydajność i własności surowych kwasów tłuszczowych oraz frakcji kwasów C_5 - C_9, którą uzyskano z wydajnością 45% wag. w przeliczeniu na mieszaninę kwasów lub 35% wag. w przeliczeniu na surowiec.

WSTĘP

Zagadnienie otrzymywania tlenowych pochodnych organicznych, w szczególności kwasów tłuszczowych i alkoholi alifatycznych drogą utlenienia węglowodorów stanowi dziś ważny problem przemysłowy w związku ze stale wzrastającym zapotrzebowaniem na różnego typu środki powierzchniowo-czynne, plastyfikatory, rozpuszczalniki itp. Surowcem węglowodorowym, nadającym się do utleniania na tego rodzaju chemikalia są węglowodory parafinowe o strukturze normalnej.

Synteza kwasów tłuszczowych przez utlenienie węglowodorów rozwinęła się w Niemczech (1-3), a później w innych krajach (4-6) w oparciu o surowiec parafinowy (parafinę), zawierający stałe węglowodory parafinowe o 25 - 35 atomach węgla w cząsteczce, otrzymywany przedewszystkim z cięższych frakcji ropy naftowej, a ponadto przy przeróbce węgla brunatnego oraz w procesie syntezy Fischera-Tropscha.

Od 1948 r. zaczęto prowadzić w Związku Radzieckim prace badawcze nad wykorzystaniem do wspomnianego celu również średnich frakcji naftowych (7) oraz lżejszych frakcji syntiny (8). Od 1956 r. pojawiają się w literaturze pierwsze wiadomości o otrzymywaniu kwasów tłuszczowych i alkoholi alifatycznych (9,10) z ciekłych parafin uzyskiwanych z frakcji naftowych głównie za pomocą procesu ekstrakcyjnej krystalizacji karbamidem. W związku z możliwością zastosowania na większą skalę odparafinowania karbamidem w celu otrzymania specjalnych produktów naftowych o niskiej temperaturze krzepnięcia (11), perspektywa uzyskiwania koncentratów ciekłych węglowodorów parafinowych jako ubocznego produktu tego procesu i surowca do utlenienia jest zupełnie realna.

Przemysłowy proces otrzymywania syntetycznych kwasów tłuszczowych oparty jest dotychczas o metodę periodyczną utleniania parafiny. W 1956 r. opracowano w Związku Radzieckim podstawy ciągłego procesu utleniania węglowodorów (12). Dotychczasowe prace nad utlenieniem ciekłych alkanów tak metodą ciągłą (12,13) jak i periodyczną (14) miały na celu głównie otrzymanie surowca zastępczego dla produkcji mydeł, tzn. frakcji kwasów tłuszczowych C_{10} - C_{20}.

Jednak obok wymienionej frakcji kwasów tłuszczowych powstają zawsze w procesie utleniania węglowodorów parafinowych zarówno rozpuszczalne w wodzie kwasy C_1 - C_4, jak też kwasy C_5 - C_9. Wydajność tych ostatnich kwasów sięga do 20% wag. ogólnej ilości otrzymywanych kwasów w zależności od składu frakcyjnego surowca oraz warunków procesu. Szereg danych literaturowych (15-18) wskazuje na to, że kwasy tłuszczowe C_5 - C_9 mogą być przerabiane drogą procesów hydrogenacji lub estryfikacji na takie cenne i w wielu przypadkach deficytowe produkty, jak plastyfikatory, rozpuszczalniki, ciecze niskokrzepnące, środki flotujące itp.

Niżej przedstawioną pracę podjęto w celu naświetlenia możliwości wykorzystania ekstraktów karbamidowych z niskowrzących frakcji naftowych dla otrzymywania kwasów tłuszczowych C_5 - C_9 i porównania przydatności do tego celu obu metod utleniania - ciągłej i periodycznej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Surowce

Do utlenienia używano dwu rodzajów surowca: cięższego i lżejszego. Pierwszym były ekstrakty karbamidowe z nafty otrzymanej z mieszanki parafinowych rop radzieckich romaszkińskiej i bogulmińskiej[x]. Drugi rodzaj surowca przygotowano w skali laboratoryjnej, poddając ekstrakcyjnej krystalizacji stałym karbamidem w obecności metanolu frakcję ligroiny z parafinowej ropy radzieckiej sokołowogórskiej. Ekstraktów nie rafinowano wobec bardzo małej zawartości węglowodorów aromatycznych. Własności obu surowców podano w tablicy 1.

Granice wrzenia oznaczono według normy polskiej PN-C/04010, gęstość - piknometrem, ciężar drobinowy - metodą kryoskopową, współczynnik załamania światła - refraktometrem Abbe go. Zawartość węglowodorów aromatycznych oznaczono z różnicy punktów anilinowanych przed i po sulfonowaniu według PN-C/04047. Umowną zawartość n-alkanów oznaczano poddając badaną próbę, rozcieńczoną pentanem, ekstrakcyjnej krystalizacji stałym karbamidem w obecności metanolu. Otrzymany kompleks przemywano n-pentanem dla usunięcia zaadsorbowanych, nie reagujących z karbamidem składników i rozkładano gorącą wodą, poczym oddzielano główną warstwę węglowodorów, a resztki ekstrahowano z roztworu wodnego pentanem. Ilość n-alkanów oznaczano wagowo z obu warstw węglowodorów po oddestylowaniu pentanu.

---

[x] Ekstrakty, otrzymane w procesie odparafinowania odpowiedniej frakcji naftowej za pomocą roztworu karbamidu, odaromatyzowane na żelu krzemionkowym i rozdestylowane na wąskie frakcje, zostały dostarczone przez Wszechzwiązkowy Naukowo-Badawczy Instytut Procesów Petrochemicznych (WNIINieftiechim) w Leningradzie.

Tablica 1

Charakterystyka ekstraktów karbamidowych

Lp.	Surowiec z którego otrzymano ekstrakt	Własności ekstraktu					
		Granice wrzenia w °C	Gęstość d_4^{20}	Ciężar drobinowy M	Współczynnik załamania światła n_D^{20}	Zawartość węglowodorów aromatycznych % wag.	Umowna zawartość n-alkanów % wag.
1	Nafta z mieszanki rop romaszkińskiej i bogulmińskiej	219 - 267	0,7695	189	1,4318	1,7	65,0
2	Ligroina z ropy sokołowogórskiej	201 - 245	0,7484	168	1,4221	0,3	76,2

2. Aparatura

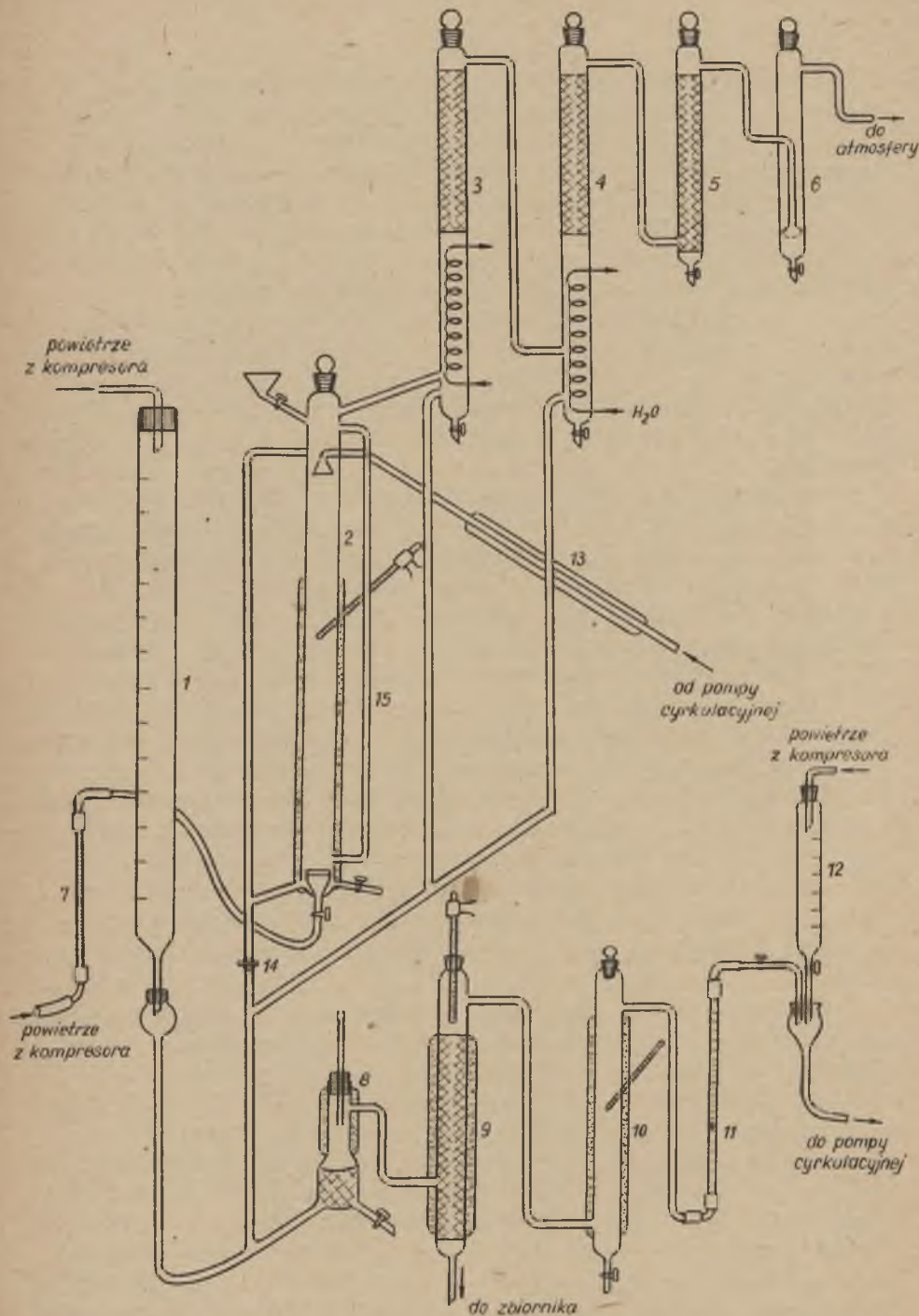
Ekstratky karbamidowe utleniano metodą ciągłą i periodyczną na aparaturze przedstawionej na rys. 1 i 2.

Część prób metodą ciągłą wykonano w laboratorium Wszechzwiązkowego Naukowo-Badawczego Instytutu Procesów Petrochemicznych w Leningradzie, część zaś na aparaturze własnej (rys. 1), która różniła się od aparatury radzieckiej kilku szczegółami, mającymi na celu jej przystosowanie do utleniania surowców lżejszych.

W tym celu uzupełniono system chłodzenia przez wprowadzenia chłodnic spiralnych i oziębienia wstępnego wody chłodzącej za pomocą mieszaniny lodu z solą. Ponadto osiągnięto większą szczelność aparatury stosując lutowanie części szklanych aparatury zamiast złączy z innych tworzyw.

W metodzie ciągłej (rys.1) do reaktora (2) wprowadzano surowiec w ilości koniecznej do napełnienia kolumny i całego systemu pomocniczych części aparatury do stałego poziomu. Równocześnie napełniano odstojnik (9) 5%-owym roztworem ługu sodowego oraz kolumnę (10) wodą destylowaną i obydwie te części aparatury ogrzewano do 80°C. Po ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury zbliżonej do temperatury reakcji wprowadzano katalizator oraz rozpoczynano wprowadzanie powietrza z kompresora do dolnej części reaktora. Ilość powietrza regulowano za pomocą wentyla umieszczonego na przewodzie odprowadzającym nadmiar powietrza z kompresora do atmosfery. Przepływ powietrza kontrolowano za pomocą rotametru (7). Temperaturę w reaktorze i odstojniku (9) utrzymywano automatycznie z dokładnością ± 0,5°C. Ogrzewanie pozostałych elementów regulowano za pomocą autotransformatorów.

Po zakończeniu okresu indukcyjnego, co rozpoznawano na podstawie zmiany barwy zawartości reaktora rozpoczynano ciągłe odprowadzanie części oksydatu w celu usunięcia produktów utlenienia przez zmydlenie i zawracania niezmydlających się części do obiegu. W tym celu otwierano kran (14) na przewodzie odprowadzającym, wskutek czego oksydat wpływał do ogrzewanego do 80°C mieszalnika (8), dokąd również podawano 5%-owy roztwór ługu sodowego z miernika (1). Z mieszalnika (8) oksydat przechodził do odstojnika (9), gdzie następowało oddzielenie roztworu mydła od mieszaniny obojętnych związków



Rys.1. Schemat aparatury do utleniania ciekłych alkanów naftowych metodą ciągłą

tlenowych i nieprzereagowanych węglowodorów. Roztwór mydeł odprowadzano w sposób ciągły do zbiornika. Górną warstwę z odstojnika (9) po przepuszczeniu przez kolumnę z wodą (10) w celu usunięcia resztek ługu zawracano za pomocą pompy cyrkulacyjnej do reaktora łącznie ze świeżym surowcem doprowadzanym z miernika (12). Dla wyrównania ciśnień w aparaturze ług sodowy oraz świeży surowiec wprowadzano do obiegu pod nieznacznym ciśnieniem powietrza doprowadzanego z kompresora. W celu odwodnienia produktu cyrkulowanego przetłaczano go przez ogrzany do 105°C przewód (13). Odparowująca woda była porywana przez strumień powietrza i odprowadzana do chłodnic (3,4). Świeży surowiec z miernika (12) dodawano w ilości potrzebnej do utrzymania stałego poziomu cieczy (15) w reaktorze, kompensując w ten sposób zużycie surowca na wytworzenie kwasów tłuszczowych oraz innych produktów utlenienia. Pary węglowodorów i niżejdrobinowych produktów utlenienia były porywane strumieniem powietrza do chłodnic (3,4), skąd część skroplona łączyła się z głównym strumieniem oksydatu z reaktora i przechodziła do zmydlenia. Nieskondensowane w chłodnicy produkty kwaśne absorbowano stężonym roztworem ługu sodowego w płuczkach (5,6).

Aparaturę dla metody periodycznej (rys.2) wzorowano z nieznacznymi zmianami na radzieckiej aparaturze opisanej w 1949 r. (20). Zmiany dotyczyły konstrukcji oddzielacza kondensatu wodnego od nieprzereagowanych węglowodorów, co pozwoliło na stałe zawracanie do reaktora węglowodorów porywanych powietrzem.

Schemat aparatury do utleniania ciekłych alkanów naftowych metodą periodyczną

1 - odprowadzenie powietrza i lotnych produktów z deflegmatora, 2 - chłodnica, 3 - deflegmator, 4 - oddzielacz wody, 5 - reaktor, 6 - izolacja cieplna i ogrzewanie elektr., 7 - doprowadzenie powietrza, 8 - doprowadzenie wody chłodzącej

Rys.2

W odróżnieniu od metody ciągłej utlenianie metodą periodyczną prowadzi się do znacznie wyższych liczb kwasowych. Po osiągnięciu żądanej liczby kwasowej całą zawartość reaktora poddaje się rozdzieleniu.

3. Utlenianie

W obu metodach węglowodory utleniano w fazie ciekłej pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności 0,03% naftenianu manganu jako katalizatora, który wprowadzano w postaci roztworu w n-alkanach. Wpływ temperatury utlenienia na wydajność i skład kwasów tłuszczowych badano w metodzie ciągłej (tabl.2).

Po ustaleniu, że szybkość reakcji jest dostatecznie duża już w temperaturze 140°C badanie wpływu czasu reakcji w tej temperaturze przeprowadzono metodą periodyczną (tabl.3).

Utlenianie metodą ciągłą prowadzono w czasie niezbędnym dla uzyskania kwasów w ilości potrzebnej do przeprowadzenia ich rozdziału i oznaczenia własności. Czas ten był uzależniony od szybkości reakcji, którą określano ilością zużytego surowca dodawaną na jeden litr recyrkulatu w czasie 1 godziny (rubr.6 tabl.2).

Na wydajność i jakość produktów utlenienia metodą ciągłą posiada wpływ również czas przebywania surowca recyrkulowanego w strefie reakcji. Parametr ten wyrażony jest przez współczynnik recyrkulacji (rubr.4 tabl.2), który oznacza krotność obiegu części nieprzereagowanych surowca w jednej godzinie, obliczoną na podstawie wskazań rotametru (11). W zakresie prowadzonych badań parametr ten nie wpływa wyraźnie na jakość produktów utlenienia.

Utlenienie prowadzono w obu metodach przy stałym przepływie powietrza 2,3 l/min, przy czym w metodzie ciągłej utrzymanie stałości przepływu nie napotykało na trudności, natomiast w metodzie periodycznej przepływ powietrza zmniejszano w miarę postępu utleniania z powodu wzrastającej zdolności oksydatu do pienienia. Ilość kondensatu wodnego daje pogląd na szybkość utleniania i stopień przereagowania węglowodorów w metodzie periodycznej (rubr.9 i 10 tabl.3).

W metodzie ciągłej kontrolowano stopień zmydlenia kwaśnych produktów utlenienia oznaczając liczbę kwasową produktu wypływającego z rotametru. Liczba kwasowa tego

Tablica 2

Utlenianie ekstraktów karbamidowych do kwasów tłuszczowych metodą ciągłą przy stałej ilości powietrza 2,3 l/min

Lp. próby	Rodzaj surowca	Temperatura °C	Współczynnik recyrkulacji K_r	Czas utleniania minuty	Szybkość utleniania g/l.godz.	Zawartość niezmydlających się, % wag.		Zużycie węglowodorów na wytworzenie kwasów g/l.godz.	Wydajność surowych kwasów tłuszczowych	
						I	II		g	% wag. (na surowiec)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Ekstrakt karbamidowy z nafty z mieszanki rop romaszkińskiej i bogulmińskiej (fr. 219-267°C)	130	2	840	35,6	5,3	2,8	32,8	114,29	83,0
2	- " -	130	3	720	31,0	8,6	2,2	28,3	84,80	82,5
3	- " -	130	4	1140	30,5	6,7	3,1	27,5	119,21	76,2
4	- " -	140	3	450	72,1	4,9	2,6	66,5	149,90	79,2
5	- " -	140	4	630	72,7	6,8	3,7	65,1	172,20	82,4
6	- " -	140	5	540	63,5	5,7	3,8	57,2	113,48	73,6
7	- " -	150	3	300	103,2	6,8	3,6	93,3	117,76	82,3
8	- " -	150	5	360	97,6	5,8	1,6	90,3	127,18	80,8
9	- " -	120	3	1500	14,6	9,9	4,3	12,5	-	-
10	Ekstrakt karbamidowy z ligroiny z ropy sokołowogórskiej (fr. 201-245°C)	140	3	360	59,7	7,8	3,2	53,3	100,01	78,3

Tablica 3

Utlenianie ekstraktów karbamidowych do kwasów tłuszczowych metodą periodyczną w temperaturze 140°C

Lp. próby	Rodzaj surowca	Warunki utlenienia				Własności produktów utlen.		Wydajności produktów utlenienia					
		Czas utlenienia minuty	Przepływ pow. l/min.	Ilość surowca		Liczba kwasowa mg KOH/g	Liczba zmydl. mg KOH/g	Ilość kondensatu wodnego		Ilość niezmydlających się		Ilość surowych kwasów tłuszcz.	
				ml	g			g	% wag.	g	% wag.	g	% wag.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Ekstrakt karbamidowy z nafty z mieszanki rop romaszkińskiej i bogulmińskiej (fr.219-267°C)	900	2,3-- 1,3	150	115,07	187,2	362,0	33,00	28,6	8,02	6,9	36,96	32,1
2	-"-	900	2,3 - 1,2	150	115,02	133,5	296,0	29,40	25,5	6,36	5,5	36,86	32,0
3	-"-	900	1,2 - 0,8	150	114,38	120,0	344,5	14,97	13,1	3,98	3,5	26,17	22,9
4	-"-	360	2,3 - 1,4	150	116,63	77,3	116,1	7,79	6,7	3,37	2,9	19,37	16,6
5	Ekstrakt karbamidowy z ligroiny z ropy sokołowogórskiej (fr.201-245°C)	360	2,0 - 1,3	150	113,50	74,3	101,5	7,79	6,8	3,47	3,1	13,93	12,3
6	-" -	450	2,3 - 1,3	150	113,20	63,0	119,0	4,09	3,6	2,73	2,4	14,87	13,1
7	-"-	900	2,3 - 0,9	150	112,83	186,1	327,5	28,48	25,1	5,27	4,7	29,30	26,0
8	-" -	600	2,3 - 0,8	150	111,50	192,0	335,2	43,55	39,1	3,99	3,7	24,20	21,8
9	-"-	600	1,2	500	372,55	138,4	252,5	100,03	26,9	4,08	1,1	90,56	24,3

Tablica 4

Skład frakcyjny i własności kwasów tłuszczowych otrzymywanych metodą ciągłą

Lp próby	Własności surowych kwasów tłuszczowych					Wydajność frakcji w przeliczeniu na kwasy surowe, % wag.					Własności frakcji kwasów $C_5 - C_9$			
	Liczba kwasowa mg KOH/g	Liczba zmydlenia mg KOH/g	Liczba estrowa mg KOH/g	Liczba karbonylowa mg KOH/g	Zawartość oksykwasów %wag	do C_4 z wodą	$C_5 - C_9$	$C_{10}-C_{16}$	Pozostałość	Straty	Liczba kwasowa mg KOH/g	Liczba zmydlenia mg KOH/g	Liczba estrowa mg KOH/g	Liczba karbonylowa mg KOH/g
1	319,4	382,9	63,5	40,6	14,8	1,1	24,4	40,3	26,5	7,7	399,3	467,6	68,3	12,1
2	295,3	370,4	75,1	40,2	16,6	2,5	21,0	40,8	18,9	16,8	386,7	447,3	60,6	11,4
3	301,3	356,9	55,6	36,6	15,6	1,0	21,5	44,2	22,6	10,7	301,3	356,9	55,6	10,1
4	305,2	372,2	67,0	37,8	27,0	4,1	24,0	39,1	22,3	10,5	408,8	468,1	59,3	11,3
5	321,1	372,3	51,2	44,8	16,2	3,7	24,1	40,6	14,0	17,6	413,1	477,3	64,3	8,9
6	316,4	381,1	64,7	45,9	12,4	-	29,2	43,3	21-5	6,0	436,5	487,5	51,0	12,2
7	311,1	366,8	55,7	40,3	11,6	2,5	25,5	39,6	19,6	12,8	405,4	472,1	66,6	9,6
8	313,6	371,9	58,3	41,4	12,2	5,2	27,9	38,9	19,9	8,1	410,8	476,6	65,8	14,3
9	285,0	365,6	80,6	28,0	20,0	0,7	20,6	45,8	25,4	7,5	-	-	-	-
10	339,6	375,2	35,6	26,4	8,0	7,2	41,3	30,3 x)	13,8	7,4	380,9	449,0	69,9	7,7

x) dotyczy frakcji kwasów $C_{10} - C_{14}$

Tablica 5

Skład frakcyjny i własności kwasów tłuszczowych otrzymywanych metodą periodyczną

Lp. próby	Własności surowych kwasów tłuszczowych					Wydajności frakcji w przeliczeniu na kwasy surowe, % wag.							Własności frakcji kwasów C_5 - C_9			
	Liczba kwasowa mg KOH/g	Liczba zmydlenia mg KOH/g	Liczba estrowa mg KOH/g	Liczba karbonylowa mg KOH/g	Zawartość oksykwasów % wag.	fr. do C_4 z wodą	C_5-C_9	C_{10}-C_{13}	C_{13}-C_{14}	C_{13}-C_{15}	Pozostałość	Straty	Liczba kwasowa mg KOH/g	Liczba zmydlenia mg KOH/g	Liczba estrowa mg/KOH/g	Liczba karbonylowa mg KOH/g
1	336,6	365,5	28,9	55,6	21,8	1,1	33,9	17,3	-	19,3	21,6	6,8	404,2	443,7	39,5	8,4
2	355,2	389,8	34,6	59,3	18,3	1,7	31,6	18,2	-	18,7	22,9	6,9	418,2	459,5	41,3	9,4
3	318,2	343,5	25,3	43,3	15,0	0,6	31,3	19,4	-	21,8	20,9	6,0	432,5	437,8	5,3	6,8
4	326,4	374,0	47,6	37,5	10,3	-	26,5	23,6	-	24,3	18,9	6,7	401,1	425,4	24,3	4,0
5	360,3	406,0	47,6	38,0	2,3	-	39,2	20,0	16,9	-	15,3	8,6	435,0	447,2	12,2	9,0
6	334,1	347,0	12,9	65,0	14,1	1,4	38,5	19,7	20,5	-	11,5	8,4	378,8	418,5	39,7	7,2
7	338,0	354,0	16,0	63,9	19,2	1,6	41,8	14,2	17,6	-	17,7	7,1	442,9	455,0	12,1	8,4
8	353,5	383,2	29,7	62,5	23,5	1,5	44,7	16,1	13,0	-	18,8	6,0	453,3	470,2	16,9	9,7
9	320,1	369,4	49,3	34,1	14,6	2,0	43,7	17,1	12,5	-	16,4	8,3	396,2	434,1	37,8	5,9

produktu niepowinna przekraczać 0,5 mg KOH/g. Kontrolowana periodycznie liczba kwasowa zawartości reaktora powinna wynosić 1,5-2,5 mg KOH/g, co odpowiada stanowi równowagi, która ustala się po upływie około 2 godzin od rozpoczęcia utleniania.

Każdą próbę bilansowano ujmując wszystkie produkty utlenienia. W tablicach 2 i 3 podano tylko liczby związane bezpośrednio z tematem pracy. Zawartość niezmydlających się I i II (rubr.7 i 8 tabl.2) i wydajność surowych kwasów tłuszczowych (rubr.11 tabl.2) w metodzie ciągłej wyrażano w przeliczeniu na łączną ilość surowca zużytego w danej próbie.

5. Wydzielanie i analiza kwasów tłuszczowych

Otrzymany w metodzie ciągłej roztwór mydeł odparowywano do 1/4 pierwotnej objętości, odbierając wraz z parą wodną części niezmydlające się (niezmydlające się I). Pozostałość w kotle ogrzewano do lekkiego wrzenia pod chłodnicą zwrotną w celu ułatwienia zmydlenia złożonych estrów, a następnie ekstrahowano z niej eterem etylowym tzw. niezmydlające się części II. Kwasy tłuszczowe wydzielano z roztworu mydeł za pomocą 25%-ego roztworu H_2SO_4. Powstały przy tym roztwór Na_2SO_4 oddzielano i ekstrahowano eterem etylowym. Wyciąg eterowy łączono z główną ilością kwasów i po wysuszeniu nad bezwodnym Na_2SO_4 odpędzano eter na łaźni wodnej.

Zmydlanie oksydatu otrzymanego metodą periodyczną przeprowadzano w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło, w temparaturze 80°C przy użyciu 5%-ego roztworu ługu sodowego w ilości obliczonej na podstawie liczby zmydlenia oksydatu z 30%-owym nadmiarem. Roztwór mydeł oddzielony od nieprzereagowanych węglowodorów i obojętnych związków tlenowych ogrzewano dodatkowo jak przy metodzie ciągłej i następnie ekstrahowano eterem etylowym części niezmydlające się (łącznie I i II). Kwasy tłuszczowe wydzielano z roztworu mydeł analogicznie jak w metodzie ciągłej.

Surowe kwasy tłuszczowe poddawano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (4 mm Hg) w strumieniu gazu obojętnego (CO_2), posługując się normalną aparaturą do destylacji próżniowej uzupełnioną dodatkową chłodnicą dla uchwycenia produktów lotnych. Odbierano następujące

frakcje: C_1 - C_4 (wraz z wodą), C_5 - C_9 oraz C_{10} - C_{16}, względnie C_{10} - C_{12} i C_{13} - C_{14} lub C_{13} - C_{15}. Górna temperatura odbioru ostatniej frakcji kwasów była zależna od składu frakcyjnego surowca wyjściowego. Destylaty odbierano do temperatury wrzenia kwasów odpowiadających pod względem ilości atomów węgla najcięższym węglowodorom zawartym w surowcu. Pozostałości nie rozdestylowywano ze względu na występowanie objawów rozkładu termicznego. Własności otrzymanych kwasów podano w tablicach 4 i 5.

Liczby kwasowe i liczby zmydlenia oznaczono metodami stosowanymi w analizie tłuszczów (19), natomiast liczbę karbonylową i zawartość oksykwasów oznaczano według metod opracowanych w Instytucie Procesów Petrochemicznych w Leningradzie. Liczbę karbonylową oznaczano za pomocą reakcji z chlorowodorkiem hydroksylaminy i miareczkowania powstającego przy tym kwasu solnego. Zawartość oksykwasów oznaczono na zasadzie ich nierozpuszczalności w eterze naftowym.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzone doświadczenia doprowadziły do stwierdzenia, że ultenianie ekstraktów karbamidowych z niskowrzących frankcji nafty (200 - 240°C) daje w wyniku, jako główny produkt kwasy tłuszczowe C_5 - C_9 z jednakową w obu metodach wydajnością około 45% wag. licząc na ogólną ilość kwasów tłuszczowych. Obok tego otrzymuje się mniejsze ilości (około 30%) frakcji kwasów C_{10} - C_{16} oraz nieznaczne ilości kwasów rozpuszczalnych w wodzie, których główna ilość jest usuwana z roztworem wodnym siarczanu sodowego przy zakwaszaniu mydeł. Przez utlenienie wyżejdrobinowych ekstraktów karbamidowych (220-270°C) otrzymuje się z przeważną wydajnością kwasy C_{10} - C_{16}.

Kwasy otrzymane metodą ciągłą i periodyczną zasadniczo nie różnią się składem frakcyjnym (tabl. 4 i 5), jednak wydajność surowych kwasów tłuszczowych w metodzie ciągłej jest znacznie wyższa i wynosi około 80% licząc na surowiec. W metodzie periodycznej decydujący wpływ na wydajność kwasów w stałej temperaturze ma czas utleniania. Wpływa on również, choć w znacznie mniejszym stopniu na skład frakcyjny kwasów, a mianowicie ze wzrostem czasu utleniania rośnie ilość kwasów C_5 - C_9 przy równoczesnym zmniejszeniu wydajności frakcji kwasów wyżejdro-

binowych (tabl.3 i 5). W metodzie ciągłej po ustaleniu się stanu równowagi wpływ czasu na wydajność i skład frakcyjny kwasów jest znikomy. W zakresie stosowanych temperatur i stopni recyrkulacji w metodzie ciągłej nie stwierdzono wyraźnego wpływu tych parametrów na wydajność i własności powstałych kwasów (tabl.2 i 4). Zwiększenie szybkości przepływu powietrza powoduje wzrost wydajności kwasów.

Otrzymana frakcja kwasów tłuszczowych $C_5 - C_9$ stanowi produkt techniczny złożony w przeważającej ilości z kwasów tłuszczowych, na co wskazuje rząd wartości liczb kwasowych (średnio 400 mg KOH/g). Obok tego produkt zawiera znaczne ilości estrów oraz związków zawierających grupy hydroksylowe i karbonylowe. Zbyt wysoka liczba estrowa w porównaniu z normami określonymi dla tego rodzaju produktów[x] wynika z zastosowanych warunków zmydlenia.

Dalsze badania wpływu na wydajność $C_5 - C_9$ takich czynników jak rodzaj i stężenie katalizatora, skład frakcyjny surowca i ciśnienie, jak również badania nad oczyszczaniem i rozdzielaniem kwasów są w toku.

Autor wyraża podziękowanie kierownikowi Katedry Profesorowi Dr W.Kisielowowi za wskazanie tematu i uwagi w trakcie wykonywania pracy oraz kierownikowi laboratorium procesów utleniania Instytutu Petrochemicznego w Leningradzie W.K.Cyskowskiemu za umożliwienie korzystania z aparatury, konsultacje i dostarczenie surowców.

---

[x] Normy określone dla syntetycznych kwasów $C_6 - C_9$, otrzymywanych na drodze utlenienia parafiny przez zakłady VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben przewidują liczbę estrową nie wyższą od 5 mg KOH/g.

LITERATURA

1. G.Wietzel, Angewandte Chemie, 51, No 32, 531, (1938).

2. F.Wittka, Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, Leipzig, 1940.

3. H.Pardun, Erdol u.Kohle, 6, No 1, 10, (1953).

4. I.Drimus, Rev. de Chim. No 6, 27, (1952).

5. J.Obłój, Przemysł Chem., 11, 457, (1955).

6. N.K.Maśkowskaja, I.W.Barcegian, G.I.Moskwina, Masł. żir. prom. No 6, 20, (1956).

7. W.K.Cyskowskij, Połuczenije iskustwiennych kisłot okislenijem kerasinowych frakcij, Leningrad, 1954.

8. W.K.Cyskowskij, C.N.Szczegłowa, S.S.Sołtan, B.G.Freidin, Masł. żir. prom. No 3, 17, (1955).

9. W.K.Cyskowskij, C.N.Szczegłowa, E.M.Niebyłowa, Chimia i techn. topliw i masieł No 6, 9, (1956).

10. A.N.Baszkirow, W.W.Kamzołkin, S.A.Łodzik, Masł. żir. prom. No 7, 24, (1957).

11. W.Kisielow, Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia 3, No 19, (1959).

12. W.K.Cyskowskij, Nowosti nieftianoj tiechniki, No 9, 17, (1956).

13. W.K.Cyskowskij, Żurn.prikł.chimii, 31, 440, (1958).

14. W.K.Cyskowskij, Żurn. prikł. chimii, 20, 277, (1947).

15. F.Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Berlin, str.526, (1956).

16. F.Asinger, Einführung in die Petrolchemie, Berlin, str. 224, (1959).

17. B.T.Brooks, C.E.Boord, S.S.Kurtz, L.Schmerling, The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, New York, 1955, W.E.Vaughan, F.F.Rust, str.309.

18. W.K.Cyskowskij, Chimia i tiechn. topliw i masieł, No 6, 24, (1957).

19. H.P.Kaufmann, Analyse der Fette und Fettprodukte, Berlin, 1958.

20. W.K.Cyskowskij, Żurn.prikł.chimii, 22, No 4, 409 (1949).

Резюме

Жирные кислоты из жидких нефтяных алканов

Описаны опыты окисления непрерывным и периодическим методом жидких н-алканов полученных путем комплексообразования с карбамидом из нефтяных фракций 200—240°C и 220—270°C.

Определено влияние некоторых факторов окисления на выход и свойства сырых жирных кислот и фракции кислот C_5—C_9, полученной с максимальным выходом 45 % вес. считая на смесь кислот или 35 % вес. считая на сырье.

Summary

Fatty acids from petroleum alkanes

Trials of oxidation by continuous and periodical methods of liquid alkanes achieved by means of adductionation with urea from petroleum fractions 200—240°C and 220—270°C were described.

The influence of some factors of oxidation upon the yield and properties of raw fatty acids and a fraction of acid C_5—C_9, which were achieved with a yield 45 weight per cent in relation to the acid mixture and 35 weight per cent in relation to the crude were indicated.